

POWERED BY Dialog

Prod'n. of mono-oxidised prods. from carbohydrates or prim. alcohols - by continuous oxidn. on noble metal or mixed metal catalyst, with sepn. of mono-carboxylic acid prods. in electrodialysis stage

Patent Assignee: SUEDZUCKER AG; VER ZUCKERINDUSTRIE; SUEDZUCKER MANNHEIM AG; SUEDZUCKER AG MANNHEIM/OCHSENFURT

Inventors: KOWALCZYK J; KUNZ M; PUKE H; RECKER C; SCHEIWE L

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 4307388	A1	19940915	DE 4307388	A	19930310	199436	B
WO 9420448	A1	19940915	WO 94EP695	A	19940308	199437	
AU 9462835	A	19940926	AU 9462835	A	19940308	199503	
EP 651734	A1	19950510	EP 94910390	A	19940308	199523	
			WO 94EP695	A	19940308		
FI 9503372	A	19950710	WO 94EP695	A	19940308	199540	
			FI 953372	A	19950710		
NO 9503536	A	19950908	WO 94EP695	A	19940308	199548	
			NO 953536	A	19950908		
BR 9405896	A	19951212	BR 945896	A	19940308	199606	
			WO 94EP695	A	19940308		
CZ 9502310	A3	19960117	CZ 952310	A	19940308	199610	
SK 9501099	A3	19951206	WO 94EP695	A	19940308	199613	
			SK 951099	A	19940308		
EP 651734	B1	19960501	EP 94910390	A	19940308	199622	
			WO 94EP695	A	19940308		
DE 59400253	G	19960605	DE 500253	A	19940308	199628	
			EP 94910390	A	19940308		
			WO 94EP695	A	19940308		
ES 2086999	T3	19960701	EP 94910390	A	19940308	199633	
NZ 262903	A	19961126	NZ 262903	A	19940308	199701	
			WO 94EP695	A	19940308		
JP 8509701	W	19961015	JP 94519588	A	19940308	199705	
			WO 94EP695	A	19940308		
AU 689101	B	19980326	AU 9462835	A	19940308	199826	
NO 303822	B1	19980907	WO 94EP695	A	19940308	199842	

			NO 953536	A	19950908	
RO 114606	B	19990630	WO 94EP695	A	19940308	199937
			RO 1572	A	19940308	
RU 2129541	C1	19990427	WO 94EP695	A	19940308	200025
			RU 95121941	A	19940308	
HU 218594	B	20001030	WO 94EP695	A	19940308	200064
			HU 951726	A	19940308	
SK 281397	B6	20010312	WO 94EP695	A	19940308	200126
			SK 951099	A	19940308	
CZ 288628	B6	20010815	WO 94EP695	A	19940308	200157
			CZ 952310	A	19940308	
FI 110685	B1	20030314	WO 94EP695	A	19940308	200325
			FI 953372	A	19950710	
CA 2157937	C	20030506	CA 2157937	A	19940308	200333
			WO 94EP695	A	19940308	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 4307388 A (19930310)

Cited Patents: 01 journal ref.; EP 186836 ; EP 206054 ; EP 326673 ; EP 40709 ; JP 60054338

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 4307388	A1		8	C07H-007/033	
WO 9420448	A1	G	36	C07C-059/105	
Designated States (National): AU BB BG BR BY CA CN CZ FI HU JP KP KR KZ LK LV MG MN MW NO NZ PL RO RU SD SI SK UA US UZ VN					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE					
AU 9462835	A			C07C-059/105	Based on patent WO 9420448
EP 651734	A1	G		C07C-059/105	Based on patent WO 9420448
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE					
FI 9503372	A			C07C-000/00	
NO 9503536	A			C07C-059/105	
BR 9405896	A			C07C-059/105	Based on patent WO 9420448
CZ 9502310	A3			C07C-059/105	
SK 9501099	A3			C07C-059/105	
EP 651734	B1	G	18	C07C-059/105	Based on patent WO 9420448
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE					
DE 59400253	G			C07C-059/105	Based on patent EP 651734
					Based on patent WO 9420448
ES 2086999	T3			C07C-059/105	Based on patent EP 651734

NZ 262903	A			C07C-051/235	Based on patent WO 9420448
JP 8509701	W		26	C07B-041/08	Based on patent WO 9420448
AU 689101	B			C07H-001/00	Previous Publ. patent AU 9462835
					Based on patent WO 9420448
NO 303822	B1			C07C-059/105	Previous Publ. patent NO 9503536
RO 114606	B			C07C-059/105	Based on patent WO 9420448
RU 2129541	C1			C07C-059/105	Based on patent WO 9420448
HU 218594	B			C07C-059/105	Previous Publ. patent HU 73732
					Based on patent WO 9420448
SK 281397	B6			C07C-059/105	Previous Publ. patent SK 9501099
CZ 288628	B6			C07C-051/235	Previous Publ. patent CZ 9502310
					Based on patent WO 9420448
FI 110685	B1			C07C-059/105	Previous Publ. patent FI 9503372
CA 2157937	C	E		C07H-007/02	Based on patent WO 9420448

Abstract:

DE 4307388 A

Mono-oxidised prods. from carbohydrates, carbohydrate derivs. and prim. alcohols are prepd. by feeding the raw material to a continuous oxidn. with noble metal or mixed metal catalysts, and feeding the stream contg. monocarboxylic acids formed on the catalyst to an electrodialysis stage, with continuous removal and recovery of the monocarboxylic acids.

Pref., the catalyst is a noble metal of Sub-gp. VIII, on a support, partic. contg. 0.1-10% of Pt, and esp. a Pt/C catalyst with fines removed. The raw material is a reducing saccharide, e.g. palatinose, glucose, fructose or sorbose and/or a non-reducing saccharide, e.g. saccharose.

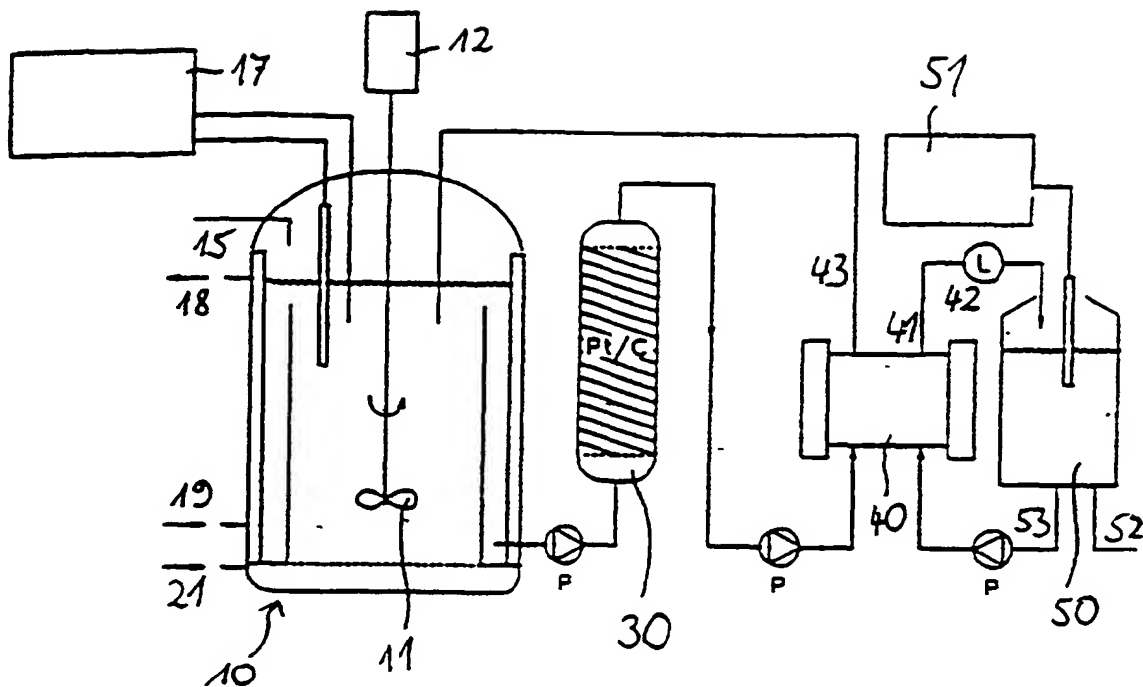
ADVANTAGE - Selectively to the mono-oxidised prods. is better, and the space/time yield is high. In continuous operation, the rate of reaction is higher, and the catalyst does not become deactivated.

Dwg.0/3

EP 651734 B

Method for manufacturing monocarboxylic acids from carbohydrates, carbohydrate derivatives or primary alcohols, characterised in that carbohydrates, carbohydrate derivatives or primary alcohols are oxidized continuously in aqueous solution and concentrations between 0.1 and 60% with oxygen or oxygen-containing gases on noble metal or mixed metal catalysts, the volume flow of the products so formed is fed to an electrodialysis stage and the monocarboxylic acids are removed and obtained.

(Dwg.0/4)



Derwent World Patents Index
© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.
Dialog® File Number 351 Accession Number 10018738



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 07 388 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 07 H 7/033
C 07 H 3/04
C 07 H 3/02

②1 Aktenzeichen: P 43 07 388.3
②2 Anmeldetag: 10. 3. 93
④3 Offenlegungstag: 15. 9. 94

DE 43 07 388 A 1

⑦1 Anmelder:

Verein der Zuckerindustrie, 5300 Bonn, DE

⑦4 Vertreter:

Döring, R., Dr.-Ing.; Einsel, M., Dipl.-Phys., 38102
Braunschweig; Leonhard, R., Dipl.-Ing.; Fricke, J.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 80331 München

⑦2 Erfinder:

Kunz, Markwart, Dipl.-Chem. Dr., 3300
Braunschweig, DE; Puke, Hanjo, Dipl.-Chem. Dr.,
3300 Braunschweig, DE; Recker, Carla, Dipl.-Chem.,
3300 Braunschweig, DE; Scheiwe, Linda,
Dipl.-Chem., 3300 Braunschweig, DE; Kowalczyk,
Jörg, Dipl.-Chem. Dr., 6718 Grünstadt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von monooxydierten Produkten aus Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten und primären Alkoholen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von monooxydierten Produkten aus Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten und primären Alkoholen. Die Ausgangsstoffe werden einer kontinuierlich betriebenen Oxidationsstufe mit Edelmetall- oder Mischmetallkatalysatoren zugeführt. Der Strom mit den an den Katalysatoren gebildeten Monocarbonsäuren wird einer Elektrodialysestufe zugeführt, wobei kontinuierlich die Monocarbonsäuren entfernt und gewonnen werden.

DE 43 07 388 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 94 408 037/125

5/39

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von monooxydierten Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten und primären Alkoholen aus diesen Ausgangsstoffen.

Mit verschiedenen biochemischen Verfahren gelingt es, Kohlenhydrate selektiv zu oxidieren. Diese Herstellungsmethoden weisen jedoch erhebliche Nachteile auf. Zum einen ist die Aufzucht von Mikroorganismen bzw. Herstellung von Biokatalysatoren mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Bei den Produktionsverfahren handelt es sich meistens um Fermentation (z. B. bei der Herstellung von Gluconsäuren) so daß hier der Einsatz von Nährsalzen in der Fermentationslösung zu erheblichen Salzfrachten führt. Ein weiterer Nachteil ist die häufig notwendige sterile Fahrweise bei diesen Prozessen, so daß mit erheblichen Anlagekosten gerechnet werden muß.

Besondere Bedeutung hat die heterogen katalysierte Oxidation mit Edelmetallen der 8. Nebengruppe auf entsprechenden Trägermaterialien erlangt. Die Oxidation von Glucose zu Gluconsäure mit Luftsauerstoff kann auf diese Weise chemisch z. B. an Pt/C-Katalysatoren durchgeführt werden. Nachteilig bei dieser Verfahrensweise ist jedoch die stark abnehmende Selektivität der Reaktion sowie die schnelle Desaktivierung des Katalysators, vgl. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. neu bearbeitete Auflage Band 24, Seite 758, Verlag Chemie 1983.

Ähnliche Probleme werden bei der Oxidation von Saccharose beobachtet. Bereits Heyns und Paulsen untersuchten diese Reaktion an Platinkatalysatoren (K. Heyns, H. Paulsen, Adv. Carbohydr. Chem. 17, 169 (1962); K. Heyns, W. D. Soldat, P. Köll, Chem. Ber., 2619 (1975)). Als resultierende Produkte erhielten sie Mischungen von oxidierten Verbindungen, zu denen hinsichtlich chemischer Strukturen und Zusammensetzungen aufgrund der Komplexität keine näheren Angaben gemacht wurden.

Ein in der EP 0 218 150 B1 beschriebenes Verfahren zur katalytischen Oxidation von Saccharose weist ausdrücklich darauf hin, daß bei diskontinuierlicher Prozeßführung im hohen Maße mehrfach oxidierte Produkte erhalten werden.

Versuche, Saccharose selektiv an nur einer primären OH-Gruppe zu oxidieren, führten bisher mit den herkömmlichen Technologien nicht zum Ziel.

Es treten neben den 3 möglichen, durch Oxidation der primären OH-Gruppen erhältlichen, Monocarbonsäuren ebenfalls die Di- und Tri-Carbonsäuren als Verbindungen im Produkt-Gemisch auf. Außerdem werden bei den beschriebenen Varianten eine Reihe von nicht näher spezifizierten Spaltprodukten gebildet, die zu erheblichen Ausbeuteverlusten führen und die Selektivität der Reaktion hinsichtlich der Bildung von Monocarboxysäuren erheblich mindern. (Les A. Edye, George V. Meehan, Geoffrey N. Richards, Platinum catalyst oxidation auf sucrose, J. Carbohydrate Chemistry, 10 (1), 11-23 (1991)).

Das gleiche wurde auch bei reduzierenden Sacchariden beobachtet, wie z. B. Untersuchungen an Palatinose belegen (Dissertation H. Puke, TU Braunschweig).

Aufgabe der Erfindung ist es demgegenüber, eine Oxidation von Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten und primären Alkoholen mit einer besseren Selektivität bezüglich der monooxydierten Produkte vorzuschlagen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Aus-

gangsstoffe einer kontinuierlich betriebenen Oxidationsstufe mit Edelmetall- oder Mischmetallkatalysatoren zugeführt werden und daß das Reduktionsgemisch mit den an den Katalysatoren gebildeten Monocarbonsäuren einer Elektrodialysestufe zugeführt und dort kontinuierlich die Monocarbonsäuren entfernt und gewonnen werden.

Dieses Verfahren ist zur Herstellung von monooxydierten Kohlenhydraten bzw. Kohlenhydratderivaten und primären Alkoholen in ausgezeichneter Weise geeignet. Die geschickte, kontinuierliche Reaktionsführung sowie die gleichzeitige Abtrennung der Oxidationsprodukte mittels Elektrodialyse führt tatsächlich zum Erhalt von praktisch ausschließlich Monocarboxy-Verbindungen von Kohlenhydraten bzw. Kohlenhydratderivaten oder primär an Alkoholen. Dabei ist gleichzeitig eine hohe Raum-Zeitausbeute möglich.

Die spezifische Funktionalisierung von Sacchariden bzw. Saccharidderivaten, die unter die Ausgangsstoffe fallen, ist für die Synthese von hydrophilen Bausteinen für den Polymer- und Tensidsektor auf Kohlenhydratbasis von hohem industriellen Interesse. Aufgrund ihrer ökologisch positiven Eigenschaften weisen diese Rohstoffe gegenüber synthetischen Produkten erhebliche Vorteile auf.

Als besonders effektiv hat es sich erwiesen, wenn die nach der Elektrodialysestufe und dem Entzug der Monocarbonsäuren verbleibenden Stoffe wieder der Oxidationsstufe zugeführt werden. Es entsteht so ein kontinuierlicher Kreislauf und eine besonders effektive Aufarbeitung der Ausgangsstoffe.

Günstig ist es, wenn der Stoffstrom vor Betreten des Katalysatorbettes mit Luft blasenfrei angereichert wird, so daß genügend Sauerstoff für die Oxidationsreaktion verfügbar ist.

Die hier vorliegende Erfindung beschreibt ein kontinuierliches Verfahren, bei dem Kohlenhydrate bzw. Kohlenhydratderivate durch Kombination zweier Verfahrensschritte selektiv zu Monocarboxyderivaten umgesetzt werden können. Die erste Verfahrensstufe besteht aus einer kontinuierlich betriebenen Oxidation an Edelmetall- oder Mischmetallkatalysatoren. Letztere eignen sich ebenfalls, jedoch im Hinblick auf die Recyclingfähigkeit sind Edelmetallkatalysatoren mit einem katalytisch aktiven Element zu bevorzugen.

Anschließend werden die bei der Oxidation gebildeten Monocarbonsäuren, ebenfalls kontinuierlich durch den zweiten Verfahrensschritt, eine Elektrodialysestufe, aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Diese bisher noch nicht beschriebene Kombination von kontinuierlich betriebener Oxidation mit anschließender kontinuierlicher Entfernung der gebildeten Oxidationsprodukte eignet sich in besonderer Weise zur Herstellung der Monocarbonsäuren von Kohlenhydraten bzw. deren Derivaten. Es werden hierbei höhere Umsätze als bei den bisher beschriebenen Verfahren erzielt und die Selektivität, bezogen auf die Bildung von Monocarbonsäuren liegt überraschenderweise über 95%.

Die kontinuierlich betriebene Oxidation wird verfahrenstechnisch folgendermaßen gelöst:

a) Das Reaktorsystem besteht aus einem Rührkessel sowie einem Rohrreaktor, in dem der Festbettkatalysator angeordnet ist. Im Rührreaktor erfolgt die Sauerstoffanreicherung, entweder durch Einleiten von Luft, bzw. Gasgemischen mit höheren Sauerstoffpartialdrücken oder reinem Sauerstoff als fein verteilte Blasen bzw. blasenfrei über spezielle

Gaseinleitungsschläuche, unter Druck oder drucklos. Dieser Rührreaktor ist mit einem parallel angeordneten Rohrreaktor verbunden (Up- und Downflow möglich), in dem die eigentliche Oxidation am Katalysatorkontakt stattfindet.

b) Die Oxidation kann ebenfalls mit suspendierten Katalysatoren (Slurryverfahren) in einem Rührkessel durchgeführt werden, wobei die Anbindung an die Elektrodialyseeinheit über eine Separationsstufe verläuft. Im einfachsten Fall können hierfür Dekanterzentrifugen bzw. Cross-Flow Module eingesetzt werden. Die technologische Lösung dieses Problems gelingt auch mit entsprechendem Rückhaltesystemen wie Filtern mit Rücksüleinrichtung, Separatoren usw.

Als Katalysatoren eignen sich Edelmetallkontakte oder Mischmetallkatalysatoren, die z. B. als Extrudate (C, Oxide), Fasern, Tabletten oder Pulver eingesetzt werden können. Bei Verwendung von Edelmetallkatalysatoren sollte der Metallanteil zwischen 0,1 und 10% liegen. Besonders gute Ergebnisse konnten mit Pt-Katalysatoren erzielt werden, die einen Platingehalt von nur 1% aufwiesen und als Pulvervorlagen, wobei jedoch der Feinanteil durch Klassierung entfernt wurde. Der aus dem Rohrreaktor kommende Teilstrom wird anschließend der Elektrodialyse auf der Diluatseite zugeführt, so daß die oxidierten Produkte durch Anlegen einer Spannung im Bereich von 2–20 V, je nach eingesetztem Kohlenhydrat bzw. Kohlenhydratderivat, in das Konzentrat wandern und anschließend aus dem Reaktionssystem ausgeschleust werden. Um den Gleichgewichtszustand des kontinuierlich betriebenen Reaktionssystems aufrecht zu erhalten, wird regelungstechnisch die Menge, die aus dem Konzentrat ausgeschleust wird, durch Zugabe von Eduktlösung in den Rührreaktor nachdosiert.

Die Namen der drei möglichen Saccharose-Monocarbonsäuren werden in dieser Anmeldung nur als Kurzbezeichnungen geführt. Die vollständigen Namen nebst denen zweier weiterer im folgenden noch erwähnter Produkte lauten:

C₆-Saccharosemonocarbonsäure: 1-0-(β-D-Fructofuranuronyl)-α-D-glucopyranosid

C₁-Saccharosemonocarbonsäure: 2-Keto-2-0-(α-D-glucopyranosyl)-β-D-glucofuranonsäure

C₆-Saccharosemonocarbonsäure: 1-0-(β-D-Fructofuranosyl)-α-D-glucopyranuronid

C₁-oxidiertes GMF: 5-(α-D-Glucopyranosyl-oxymethyl)-furan-2-carbonsäure

C₆-oxidiertes GMF: 5-(α-D-Glucopyranuronyl-oxymethyl)-furfural.

Im folgenden werden anhand von Zeichnungen eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und dabei zugleich besonders bevorzugte Parameter näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 2 einen Verfahrensablauf in einem ersten Beispiel;

Fig. 3 einen Verfahrensablauf in einem zweiten Beispiel.

Die schematische Darstellung zeigt ein Rührgefäß bzw. einen Behälter 10 mit einem Rührer 11 und einem Motor 12 für den Rührer 11. In den Behälter 10 wird bei 15 das Edukt hineingegeben, bei 17 ist schematisch eine pH-Regelung vorgesehen, bei 18 werden Daten an ei-

nen Thermostaten aus- und bei 19 von diesem eingegeben. Außerdem wird bei 21 Luft (N₂/O₂) dem Behälter 10 zugeführt.

Nach der Durchmischung im Rührgefäß wird über eine der mit P bezeichneten Pumpen das mit Sauerstoff angereicherte und durchmischte, pH-geregelte Edukt, etwa ein Kohlenhydrat, der Oxidationsstufe 30 zugeführt. Diese enthält einen Edelmetall- oder Mischmetallkatalysator, in diesem Fall einen Pt/C-Trägerkontakt. In der Oxidationsstufe 30 findet eine kontinuierliche Oxidation des Ausgangsstoffes statt; er wird danach über die nächste der mit P bezeichneten Pumpen zu einer Elektrodialysestufe 40 geführt. Diese, ein ED-Stack bzw. eine Elektrodialysezelle, ist ebenfalls nur schematisch dargestellt. In ihr wird kontinuierlich aus der teilweise oxidierten Mischung die Monocarbonsäure abgeführt und zwar über den mit 41 bezeichneten Weg, in dem sich auch eine Leitfähigkeitsmeßzelle 42 befindet, als "L" zusätzlich gekennzeichnet.

Die nichtmonooxidierten Kohlenhydrate etc. werden dagegen über den Weg 43 wieder in den Behälter 10 zur weiteren Verarbeitung zusätzlich zum Edukt 15 zurückgeführt, dem sie chemisch ohnehin entsprechen.

Die Monocarbonsäuren werden nach Durchlaufen der Leitfähigkeitsmeßzelle 42 in einen Behälter 50 geführt und dort konzentriert. In dem Behälter 50 findet ständig eine bei 51 angedeutete pH-Messung statt. Dabei wird hier bei 52 ständig das Produkt abgeführt, bei 53 wird über eine Pumpe P wiederum nicht ausgeschleustes Produkt in die Elektrodialysestufe zurückgeführt.

Als Beispiel sei Saccharose als nichtreduzierendes Diasaccharid diskutiert, die mit dem beschriebenen Verfahren in der dargestellten Vorrichtung selektiv zu ihren Monocarbonsäuren umgesetzt werden kann.

Obwohl pro Molekül drei primäre Hydroxygruppen zur Reaktion befähigt sind, erfolgte die Oxidation an nur jeweils einer dieser Gruppen, so daß ausschließlich monooxidierte Saccharosederivate erhalten werden. Die Selektivität zu diesen Produkten liegt bei mind. 95% und die mögliche Bildung der Di- bzw. Tricarbonsäure wird bei Einsatz dieses kontinuierlichen Verfahrens nicht beobachtet.

Neben der hohen Selektivität kann im Vergleich zum diskontinuierlichen Verfahren bei dieser kontinuierlichen Betriebsweise ein erheblicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bezüglich der Reaktivität sind für Glucose und Saccharose, verglichen mit der diskontinuierlichen Betriebsweise, in Fig. 2 und 3 dokumentiert.

Eine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit hinsichtlich der Bildung von Monocarbonsäuren, kann durch Erhöhen des Sauerstoffpartialdruckes in der Lösung z. B. durch Einleiten von reinem Sauerstoff (anstatt Luft oder Sauerstoff/Stickstoffmischungen) erzielt werden.

Ein weiterer technischer Vorteil dieser erfindungsgemäßen Betriebsweise ist, daß eine Desaktivierung des Katalysators, wie sie im allgemeinen beim diskontinuierlichen Betrieb auftritt (Vergleich: K. Heyns, H. Paulsen (siehe vorn); H. Puke, Dissertation TU Braunschweig) nicht beobachtet wird. Selbst beim Einleiten des reinen Sauerstoffes findet überraschenderweise keine Desaktivierung des Katalysators statt. Dieser Vorteil ist in der einschlägigen Literatur bisher noch nicht beschrieben und erweist sich auch in technologischer Hinsicht als großer Fortschritt bei der gezielten Derivatisierung von Kohlenhydraten.

Das Verfahren kann problemlos auf reduzierende Zucker übertragen werden, wie z. B. Palatinose und Glucose.

Die Selektivität zu bestimmten Oxidationsprodukten kann durch Wahl geeigneter Katalysatoren, entweder durch Verwendung bestimmter Träger oder Mischmetallkontakte, bzw. durch den pH-Wert gesteuert werden.

Bei der Palatinose ist es außerdem möglich, durch Verwendung von speziellen Edelmetall-Katalysatoren (z. B. Pt/Al₂O₃ (1% Pt) Fa. Aldrich), bei denen als Träger Al₂O₃ eingesetzt wird, weitestgehend die primäre OH-Gruppe in 6'-Position zu oxidieren.

In diesem Fall zeigt sich, daß trotz der Möglichkeit zur Bildung der Dicarbonsäure, ausschließlich nur die Monocarbonsäure entsteht. Weiterhin ist zu beobachten, daß durch die Wahl des Katalysators bei diesem Verfahren die Selektivität so beeinflußt werden kann, daß die Oxidation überraschenderweise zu nur einem Oxidationsprodukt führt.

Auch Versuche mit anderen Katalysatoren zeigten, daß man nicht nur die Selektivität zu den Monosäuren sondern auch die Selektivität zu einem gewünschten Produkt bei diesem Verfahren steuern kann. Das Verfahren eignet sich nicht nur zur Oxidation von Sacchariden, sondern es ist auch möglich, Zuckeralkohole (z. B. Isomalt) in die korrespondierenden Monosäuren zu überführen.

Weiterhin ist es möglich Kohlenhydratderivate, wie z. B. Glucopyranosylmethylfurfural zu oxidieren, wobei zum einen die 6'-Position sowie zum anderen die Aldehydfunktion in die entsprechende Monocarbonsäure überführt wird.

Auch bei diesem Edukt werden keine zweifachoxidierten Produkte erhalten. Trotz des Vorhandenseins einer leichter oxidierbaren Aldehydfunktion werden ebenfalls Produkte isoliert, die ausschließlich in C₆-Position eine Carboxylfunktion tragen. Die Aldehydfunktion bleibt bei diesen Verbindungen erhalten.

Ebenfalls können Alkylglycoside bzw. Mischungen, wie z. B. Alkylpolyglycoside mit diesem Verfahren oxidiert werden.

Die Beispiele belegen, daß sich das hier beschriebene Verfahren zur Oxidation von Aldehyd- und primären Hydroxyfunktionen eignet, um monooxydierte Produkte zu erhalten. Die eingesetzten Edukte, die hier hauptsächlich aus dem Bereich der Kohlenhydrate stammen, müssen in Wasser bzw. in Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln (z. B. Wasser-Isopropanolmischungen) löslich sein und sich bei den verwendeten Versuchsbedingungen nicht verflüchtigen. Auch bei Edukten aus dem "Nichtkohlenhydrat-Sektor" eignet sich das Verfahren zur Herstellung von monooxydierten Produkten (z. B. Propanol zu Propansäure), solange sie (auch teilweise) in den beschriebenen Medien löslich sind.

Die Oxidation erfolgt bei Temperaturen zwischen 0–80°C, vorzugsweise jedoch zwischen 20 und 60°C. Die Eduktkonzentrationen können zwischen 0,1–60% variieren, werden jedoch vorzugsweise im Bereich von 3–20% gehalten. Die pH-Werte können bei der Oxidation durch Zugabe von Na₂CO₃, NaHCO₃ bzw. NaOH oder andere "Alkalisierungsmittel" im Bereich von 1–13 eingestellt werden.

Zur Isolierung der Monocarbonsäuren können in der Elektrodialyse Ionenaustauschermembranen eingesetzt werden. Hierbei können jedoch nur bei niedrigen pH-Werten die freien Säuren gewonnen werden. Bei neu-

traler Betriebsweise werden hierbei jedoch meistens die Na-Salze der Monocarbonsäuren isoliert.

Führt man die ED mit bipolaren Membranen durch, so kann man das Neutralisierungsmittel wieder zurückgewinnen und außerdem die freien Monocarbonsäuren der korrespondierenden Edukte erhalten. Für bipolare Membranen müssen zwar höhere Investitionskosten kalkuliert werden, jedoch muß die Wirtschaftlichkeit bezüglich der Weiterverarbeitung in Hinsicht auf nachfolgende Operationen von Fall zu Fall überprüft werden.

Vergleichsversuche mit einer nichtkontinuierlichen Betriebsweise (Batch) belegen eindeutig die Vorteile des hier beschriebenen Verfahrens. Bei den Batch-Versuchen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bedeutend kleiner. Die Selektivität bei den Vergleichsversuchen zu den Monocarboxyverbindungen nimmt deutlich ab und es treten in erheblichem Maße Nebenprodukte auf, die nicht näher identifiziert wurden.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise wurde bei dem hier beschriebenen Verfahren selbst nach einer Zeit von 2 Monaten keine Desaktivierung des Katalysators beobachtet. Bei der Batch-Arbeitsweise kommt es schon nach kurzer Zeit zur Inaktivierung des Katalysators, wie auch schon in der Literatur beschrieben ist.

Zur Durchführung der Oxidation wird die in Fig. 1 beschriebene Umlaufapparatur eingesetzt. Die Begasung erfolgt in einem rührbaren zylindrischen Doppelwandrührreaktor (500 ml) über einem Frittenboden. Als Beruhigungszone ist ein Glaseinsatz eingebaut, von der ein Teilstrom mit einer Kreiselpumpe durch das Katalysatorbett, das sich in einer mit 2 Fritten abgeschlossenen Glassäule befindet, gefördert wird. Nach Passieren des Festbettes gelangt dieser Teilstrom zur Elektrodialyseeinheit und wird nach Abtrennung der Oxidationsprodukte anschließend wieder in den Rührreaktor zurückgeführt. Das Produkt wird über den Konzentratkreislauf der Elektrodialyse ausgeschleust und die äquivalente Menge Eduktlösung wird mit Hilfe einer Schlauchpumpe in den Rührreaktor nachdosiert. Das Lösungsdefizit beim Konzentratkreislauf wird durch destilliertes Wasser ersetzt.

Beispiel 1

Kontinuierliche Oxidation von Palatinose bei 35°C.

In die beschriebene Apparatur werden 20 g Platin/Aktivkohlekatalysator (5% Pt/C; Korngröße 40–100 µm, Fa. Degussa) und 1000 ml einer 0,1 molaren Palatinoselösung in die Umlaufapparatur und den Diluatkreislauf der Elektrodialyse eingefüllt. Für den Konzentrationskreislauf wird destilliertes Wasser und als Elektrodenspülung 1 M Na₂SO₄ eingesetzt.

Die Temperatur wird durch einen Umlaufthermostaten bei 35°C gehalten, die Gaszufuhr (N₂/O₂, 4 : 1) kann über Druckminderer und Nadelventile eingestellt und der Gasvolumenstrom mit einem Rotameter gemessen werden, so daß die Begasungsrate von 100 cm³/min. O₂ und 400 cm³/min. N₂ eingehalten wird. Der pH-Wert wird durch Titrieren der entstandenen Säure mit 1 M NaHCO₃ bei 6,5 konstant gehalten. Die Elektrodialyse (Bel II, Fa. Berghof GmbH Labortechnik) ist mit 6 AMV/AMX Membranpaaren (Eff. Membranfläche = 360 cm²) ausgestattet und wird bei einer Spannung von 5–6 V betrieben. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird der Reaktionsverlauf durch HPLC-Messungen verfolgt. Das Produktspektrum der erhaltenen Substanzen hat im Konzentrat folgende Zusammensetzung:

zung:

6-0-(α -D-glucopyranuronyl)-D-fructofuranose (C₆-Säure): 50%

2-Keto-6-0-(α -D-glucopyranosyl)-D-arabino-hexonsäure (C₁-Säure): 42,5%

5-0-(α -D-glucopyranosyl)-D-arabonsäure (GPA-Säure): Selektivität zu den Monocarbonsäuren: 96%.

Die Substanzen konnten im präparativen Maßstab getrennt und mittels NMR- und Massenspektrometrie charakterisiert werden.

Beispiel 2

Oxidation der Palatinose bei 42,5°C.

In Analogie zu Beispiel 1 wird Palatinose bei einer Reaktionstemperatur von 42,5°C oxidiert. Das erhaltene Produktgemisch im Konzentrat hat folgende Zusammensetzung:

C₆-Säure: 50,0%

C₁-Säure: 42,4%

GPA-Säure: 4,0%

Selektivität zu Monosäuren: 95,5%

Batch-Vergleichsversuch 1

Oxidation der Palatinose

Die Durchführung der Batch-Oxidation erfolgt ebenfalls in dem Umlaufreaktorsystem, jedoch ohne Elektrodialyse und Eduktzudosierung.

36 g Palatinose werden in 1000 ml dest. Wasser gelöst und bei 35°C oxidiert. Als Katalysator wird ein Platin/Aktivkohle Typ (5% Pt, Fa. Degussa, 40–100 µm) verwendet.

Bei einem Palatinose-Umsatz von 80% wird der Versuch nach 4 Tagen abgebrochen und nichtoxidierte Produkte mittels Chromatographie abgetrennt.

Das erhaltene Produkt hat folgende Zusammensetzung:

C₆-Säure: 50,6%

C₁-Säure: 23,5%

Di-Säure: 8,1%

sowie einen erheblichen Anteil nichtidentifizierter Produkte. Die Selektivität hinsichtlich der Bildung von Monocarboxysäuren liegt in diesem Fall nur bei 74,1%.

Beispiel 3

Oxidation von Glucose

Die Oxidation der Glucose erfolgt in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur, bei einem pH-Wert von 6,5 (Zugabe von NaHCO₃) und bei einer Temperatur von 35°C. Die kontinuierlich erhaltene Produktlösung hat hier die folgende Zusammensetzung:

Gluconsäure-Na-Salz: 92%

Glucuronsäure-Na-Salz: 7%.

Die Selektivität bezogen auf die Monosäuren liegt bei 99%.

Batch-Vergleichsversuch 2

Die Umsetzung der Glucose bei 35°C, einem pH-Wert von 6,5 und Verwendung des Platin/Aktivkohlekatalysators (5% Pt, Fa. Degussa, 40–100 µm) führte nach 3 Tagen zu einem Umsatz von ca. 80%.

Die oxidierten Hauptprodukte sind

Gluconsäure-Na-Salz: 60%

Glucuronsäure-Na-Salz: 15%

Glucarsäure-Na-Salz: 10%

sowie 15% nicht näher identifizierte Produkte.

Die Selektivität bezüglich der Monosäuren liegt hier bei 75%.

Die graphische Darstellung in Fig. 2 zeigt den Reaktionsverlauf der kontinuierlichen und absatzweisen Oxidation der Glucose. Die Reaktivität der kontinuierlichen Fahrweise ist bedeutend höher und Desaktivierung des Katalysators ist nicht zu beobachten.

Beispiel 4

Oxidation der Glucose bei pH 3

Die Oxidation erfolgte wie im Beispiel 4 beschrieben, jedoch erfolgt keine feste pH-Einstellung durch Zugabe von NaHCO₃. Nach der Anlaufphase liegt der pH-Wert durch die sich bildenden Säuren bei 3.

Produktzusammensetzung:

Gluconsäure: 60%

Gluconsäure δ -Lacton: 20%

Glucuronsäure: 15%.

Beispiel 5

Oxidation der Saccharose

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise läßt sich auch Saccharose in die korrespondierenden Monocarbonsäuren überführen.

Die Oxidation erfolgt bei einem pH-Wert von 6,5 und einer Temperatur von 35°C, wobei als Produkt eine Mischung aus drei Monocarbonsäuren erhalten wird.

C₆-Saccharosemonocarbonsäure: 46,5

C₆-Saccharosemonocarbonsäure: 43,7

C₁-Saccharosemonocarbonsäure: 4,9.

Die Selektivität liegt bei über 95%.

Batch-Vergleichsversuch 3

Oxidation der Saccharose

Die diskontinuierliche Oxidation bei 35°C, einem pH-Wert von 6,5 führte nach 6 Tagen bei einem Umsatz von 90% zu folgendem Produktspektrum.

C₆-Saccharosecarbonsäure: 40,0%

C₆-Saccharosecarbonsäure: 31,0% davon ca. 10% Disäure

C₁-Saccharosecarbonsäure: 8,8%.

Die Selektivität zu den Monocarboxyverbindungen liegt bei ca. 70%.

Die graphische Darstellung in Fig. 3 zeigt die Vorteile der kontinuierlichen Arbeitsweise, bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit.

Beispiel 6

Oxidation von Glucopyranosylmethylfurfural (GMF)

Die kontinuierliche Oxidation von GMF erfolgt nach der gleichen Verfahrensweise wie unter Beispiel 1 beschrieben.

Bei einer Temperatur von 35°C und einem pH-Wert von 7 erhält man

C₆-oxidiertes GMF: 33%

C₁-oxidiertes GMF: 66%.

Die Selektivität zu den monooxidierten Produkten liegt bei 99%.

Die Oxidation der Saccharose erfolgt in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur, bei einem pH-Wert von 6,5 und bei einer Temperatur von 35° C. Anstatt des Sauerstoff-Stickstoffgemisches wird reiner Sauerstoff eingeleitet, wodurch die Bildung an oxidierten Produkten entsprechend beschleunigt wird (Fig. 3).

Die oxidierten Hauptprodukte sind:

C₆-Saccharosecarbonsäure: 43,0%

C₆-Saccharosecarbonsäure: 43,0%

C₁-Saccharosecarbonsäure: 9,5%.

Die Selektivität liegt bei über 95%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von monooxydierten Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten und primären Alkoholen aus diesen Ausgangsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe einer kontinuierlich betriebenen Oxidation mit Edelmetall- oder Mischmetallkatalysatoren zugeführt werden, und daß der Volumenstrom mit den an den Katalysatoren gebildeten Monocarbonsäuren einer Elektrodialysestufe zugeführt und dort kontinuierlich die Monocarbonsäuren entfernt und gewonnen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Elektrodialysestufe und dem Entzug der Monocarbonsäuren verbleibenden Stoffe wieder der Oxidationsstufe zugeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoffstrom vor Betreten des Katalysatorbettes blasenfrei mit Sauerstoff angereichert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Oxidationsstufe zunächst ein Reaktor durchlaufen wird, in dem die Sauerstoffanreicherung durch Einleiten von Luft, von Gasgemischen mit höheren Sauerstoffpartialdrücken oder reinem Sauerstoff als feinverteilte Blasen bzw. blasenfrei unter Druck oder drucklos erfolgt, und daß von dem Reaktor ein Teilstrom durch einen parallel angeordneten Rohrreaktor mit den Katalysatoren gepumpt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Oxidationsstufe ein Slurryverfahren mit suspendierten Katalysatoren in einem Rührkessel stattfindet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsstufe und die Elektrodialysestufe über eine Separationseinrichtung getrennt sind.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Edelmetalle der 8. Nebengruppe auf Trägern eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere Pt-Träger-Katalysatoren mit Platingehalten zwischen 0,1 bis 10%, insbesondere Pt/C-Pulverkatalysatoren mit Pt-gehalten zwischen 0,1 und 10% mit entferntem feinkörnigem Anteil eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangssub-

stanzen reduzierende Saccharide, wie z. B. Palatinose, Glucose, Fructose, Sorbose, und/oder nicht-reduzierende Saccharide, wie z. B. Saccharose, Trehalose, und/oder Zuckeralkohole wie z. B. Palatinin, Sorbit, und/oder Alkylglycoside sowie Alkylpolyglycoside, wie z. B. Methylglycosid, Octylglycosid bzw. ähnliche Mischungen und/oder speziell modifizierte Kohlenhydratderivate, wie z. B. HMF oder GMF, eingesetzt und monooxydiert werden.

10. Verfahren nach einem der vorherstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die Ausgangssubstanzen Wasser oder Mischungen aus Wasser und sekundären Alkoholen, vorzugsweise Isopropanol, eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Oxidation und die Elektrodialyse im pH-Bereich von 1 bis 13 erfolgt.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur für die Oxidation zwischen 0 und 80° C, vorzugsweise zwischen 20 und 60° C liegt.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Konzentrationen zwischen 0,1 und 60%, vorzugsweise zwischen 3 und 20% eingesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur pH-Einstellung Na₂CO₃ oder NaHCO₃ oder NaOH eingesetzt werden oder andere Alkalisierungsmittel.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Elektrodialysestufe Ionenaustauscher- oder bipolare Membranen eingesetzt werden.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß durch Einsatz eines Pt/Al₂O₃-Trägerkatalysators selektiv nur die 6-Position an nicht reduzierenden Glycopyranosyl-Einheiten oxidiert werden.

17. Vorrichtung zur Durchführung eines der vorstehenden Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rührkessel, ein Edelmetall- oder Mischmetallkatalysator und eine Elektrodialysestufe in Reihe geschaltet werden.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß von der Elektrodialysestufe eine Leitung zu einer Monocarbonsäuren-Sammelstelle und eine Rückleitung für das nicht entzogene Produkt zum Rührkessel vorgesehen sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

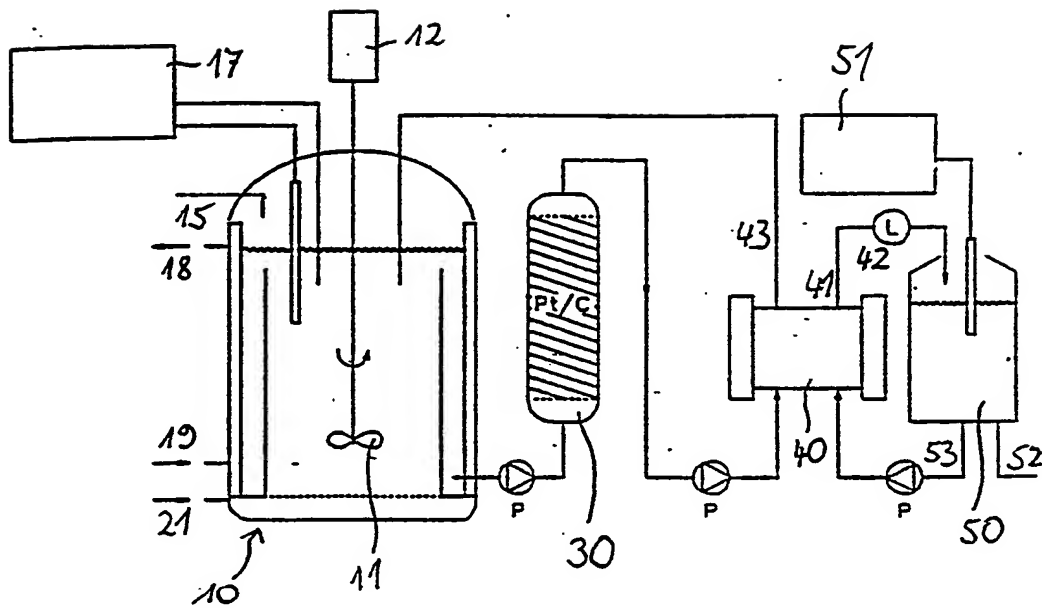
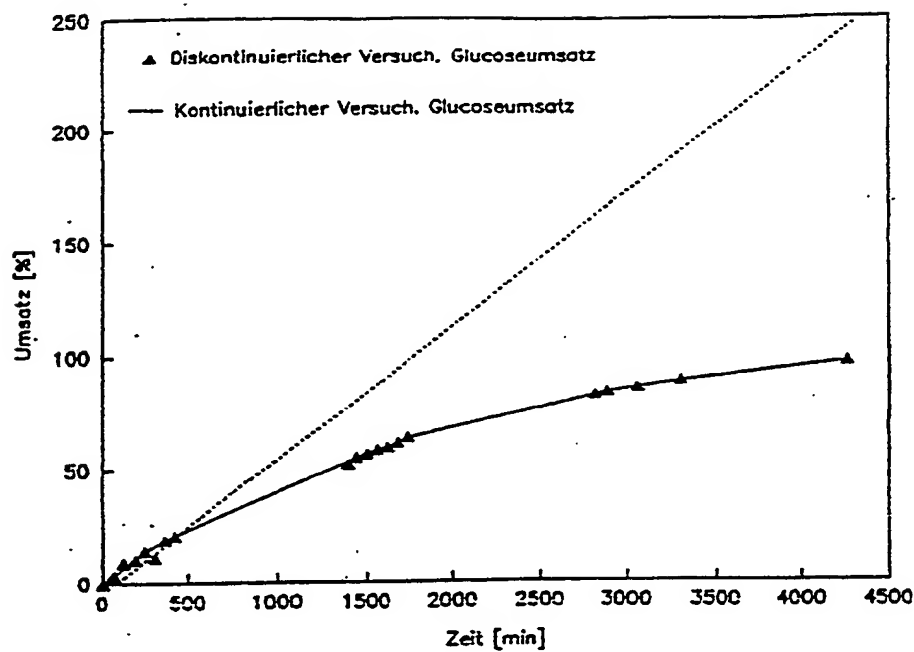
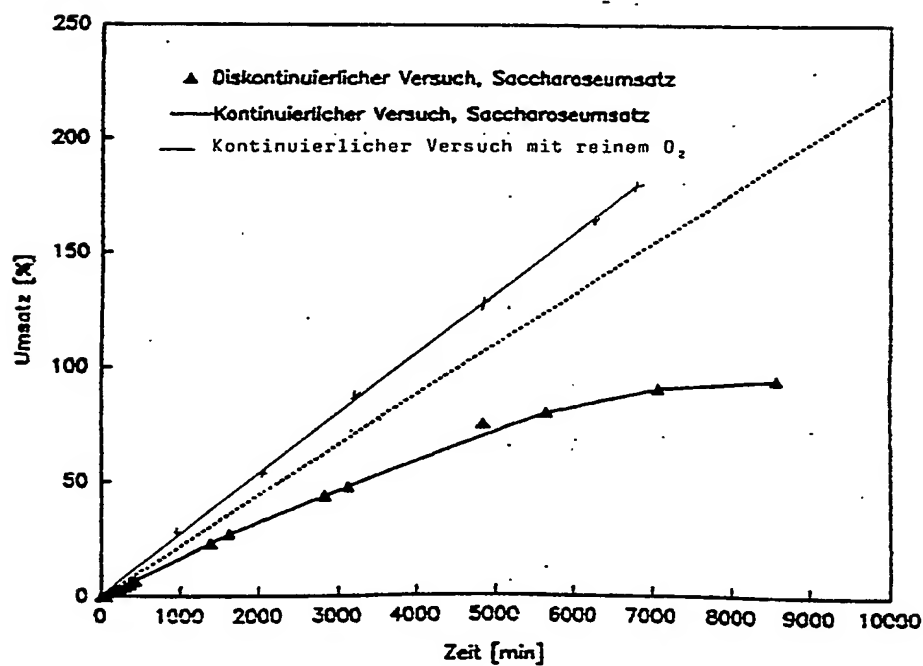


Fig. 1



Figur 2.



Figur 3